



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b> (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01272 (22) Date de dépôt international: 31 mai 1999 (31.05.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR). (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR

(54) Titre: POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION

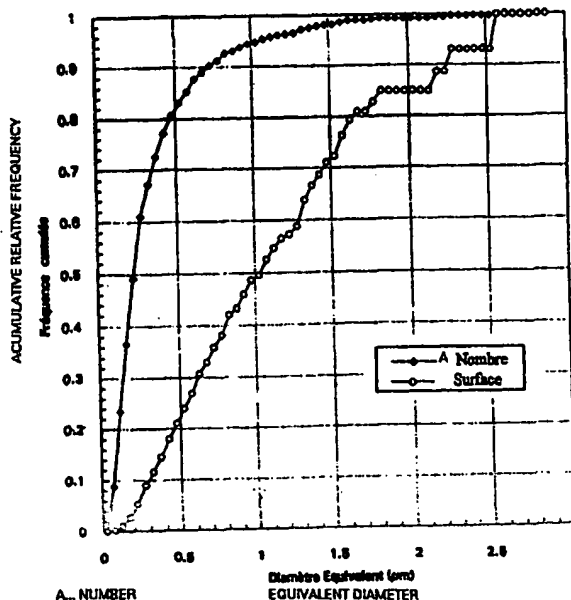
## (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that  $[F_{SFR} \times (SFR)] : [F_{AMO} \times (AMO)]$  ranges from 0.05 to 1,  $F_{SFR}$  and  $F_{AMO}$  representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and (SFR) and (AMO) representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinyloaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinyloaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que  $[F_{SFR} \times (SFR)] : [F_{AMO} \times (AMO)]$  va de 0,05 à 1,  $F_{SFR}$  et  $F_{AMO}$  représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et (SFR) et (AMO) représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC  
PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE  
EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET  
D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,

- si  $F_{SFR}$  représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,

- si  $F_{AMO}$  représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

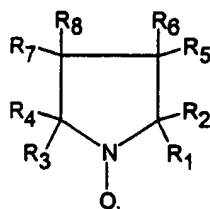
$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 1,$$

et de préférence :

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,5.$$

5

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

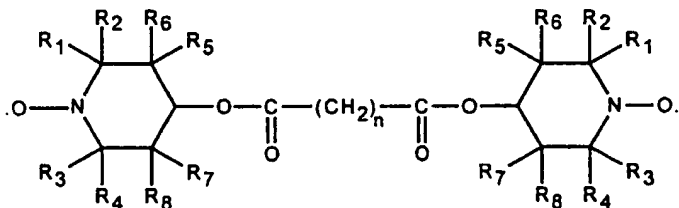


10

dont les groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

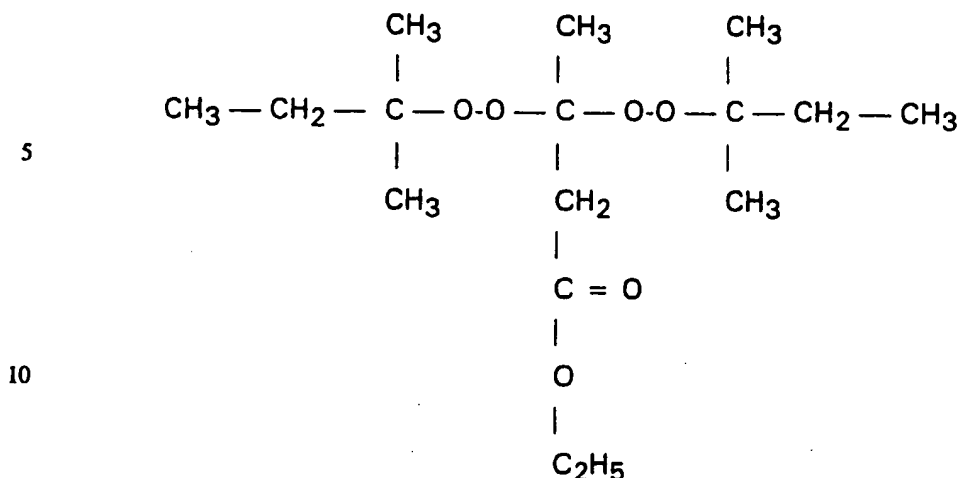


dont les groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représentent des radicaux alkyle et  $n$  représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de  
 15 générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O\*.

Grâce à l'utilisation d'un rapport  $[F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})] / [F_{\text{AMO}} \times (\text{AMO})]$  particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

20 De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule  
 25 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,

- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la  
 particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbées,  
 généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère  
 30 vinylaromatique,

- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule  
 de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique ment  
 par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique  
 contenues les unes dans les autres,

35 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule  
 de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule  
 occlusion de polymère vinylaromatique.

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la  
5 brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est  
10 possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se  
15 présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir  
20 une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

25 Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- 30 - augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus  
35 élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x F<sub>AMO</sub> sur la quantité

molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à  $2.10^{-4}$ , voire supérieur à  $4.10^{-4}$ , voire supérieur à  $6.10^{-4}$ , peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de  
5 forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités  
10 d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

15 Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition  
20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même  
25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de  
30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé  
35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-à-dire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, 10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

- 15 ♦ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- ♦ 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- ♦ supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la 20 morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

- ♦ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 25 ♦ 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- ♦ supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la 30 réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une 35 résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.



Le procédé selon l'invention peut également mener à une composition dont les nodules de caoutchouc se présentent essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est  
5 généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit  
10 obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

Les compositions "brillantes" présentent également une bonne  
15 transparence, ce qui se traduit par de faibles valeurs de Haze. De très faibles valeurs de Haze peuvent être obtenues malgré l'utilisation d'homopolybutadiène alors que dans l'art antérieur, on utilise généralement comme caoutchouc un copolymère styrène-butadiène pour faire baisser le Haze. Le cas échéant, afin encore d'améliorer la  
20 transparence, il est possible de mélanger ces compositions "brillantes" à du polystyrène cristal. Ces compositions brillantes, alliées ou non à du polystyrène cristal trouvent notamment une utilisation dans le domaine de l'emballage pour la réalisation par thermoformage de pots, gobelets, barquettes dont l'épaisseur moyenne de la paroi est généralement  
25 comprise entre 25 et 750 microns et plus particulièrement entre 50 et 250 microns.

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite  
30 composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un  
35 groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur

la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

- 5 Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultraviolets.

De plus, grâce à la possibilité d'utiliser de fortes quantités d'amorceur de polymérisation, notamment de la famille des peroxydes, le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique est amélioré, ce  
10 qui a pour effet de diminuer, pour une température donnée, le retrait du matériau. Cette amélioration engendre une diminution de la vitesse de combustion du matériau, ce qui est un avantage appréciable, notamment dans le domaine de l'audio-vidéo ou de la bureautique.

- 15 Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

Le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente généralement une masse moléculaire moyenne en poids (Mw), exprimée en g/mole, allant de 110 000 à 350 000, et de préférence de  
20 150 000 à 300 000, et présente généralement une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), exprimée en g/mole, allant de 50 000 à 250 000, et de préférence de 70 000 à 200 000.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des  
25 nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "choc", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène,  
30 présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 175 000 à 350 000 et de manière encore préférée de 200 000 à 300 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre, allant de 70 000 à 250 000 et manière encore préférée de 90 000 à 200 000.

- 35 A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à

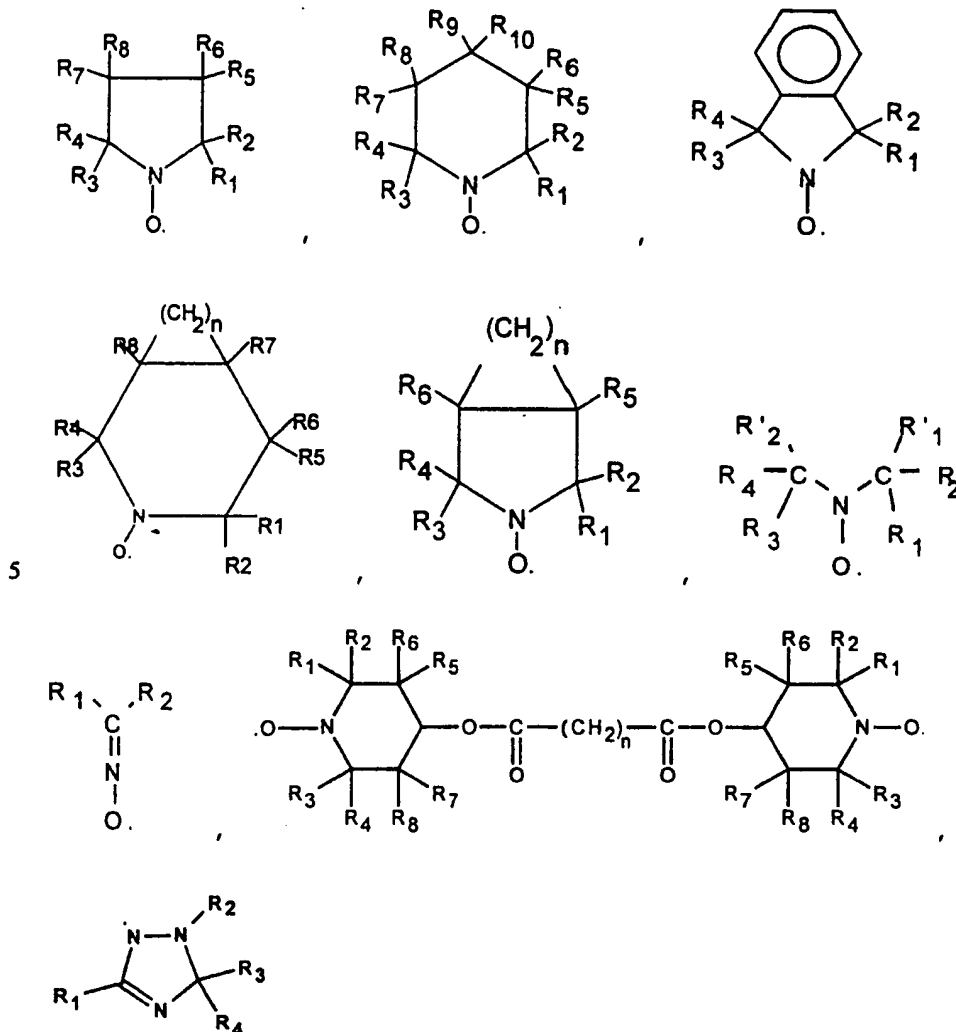
25°C à 5 % en poids dans le styrène. Dans le cas d'une telle composition "brillante", le caoutchouc, notamment dans le cas d'un polybutadiène, présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids, allant de 110 000 à 200 000, et de préférence, allant de 150 000 à 200 000, et présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000 et de manière encore préférée de 70 000 à 150 000.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, *Accounts of Chemical Research*, 1976, 9, 13-19, ou *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire

comprenant le groupement  $=N-O^\bullet$ . On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:



10

dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)<sub>2</sub>, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de

15

20

groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

5 En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-  
10 hydroxy TEMPO, ou le bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante :

- 15 - N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 20 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

25 Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant  
30 être choisi parmi les peroxydes de diacyle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
- 35 - peroxyde de dicumyle,
- peroxyde de ditertiobutyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1 cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1 triméthyl-3,3,5 cyclohexane,

- tertibutylperoxyacétate,
- peroxyde de cumyle et de tertibutyle,
- perbenzoate de tertibutyle,
- éthyl-2 perhexanoate de tertibutyle.
- 5 - bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
- bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
- bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
- 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

Les amorceurs générant au moins un radical tertibutyloxy, c'est-  
10 à-dire  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^\bullet$  sont plus particulièrement adaptés.

Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes  
15 d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène,  
20 l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

25 Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le  
30 caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée moins de 5 % en poids d'unité polymérisée de monomère vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc  
35 être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et

- 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport  $[F_{SFR} \times (SFR)] / [F_{AMO} \times (AMO)]$  dont il est question dans la présente demande.

De préférence, la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) de la matrice en polymère vinylaromatique va de 90 000 à 250 000, et de préférence de 100 000 à 200 000. Généralement, la polymolécularité  $M_w/M_n$  de la matrice va de 2,2 à 3,5 et plus particulièrement de 2,3 à 3.

Dans le cas d'une composition "choc", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 90 000 à 200 000 et de préférence de 100 000 à 150 000, par exemple de 110 000 à 130 000.

Dans le cas d'une composition "brillante", la masse moléculaire moyenne en poids de la matrice va généralement de 130 000 à 250 000, par exemple de 150 000 à 200 000.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituel à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des nodules de caoutchouc soit uniforme.

La polymérisation peut être menée en discontinu (batch). La polymérisation peut également être menée en continu, et dans ce cas, de préférence de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston ("plug flow reactor" en anglais). Si la polymérisation est menée en continu de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur agité ("continuously stirred tank reactor" ou "CSTR" en anglais), alors, de préférence, la polymérisation a déjà commencé dans au moins un autre réacteur avant l'entrée dans ledit réacteur agité d'inversion de phase.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple



jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne  
 5 entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

10 De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 20^{\circ}\text{C}$  et de préférence telle que  $T_{1/2} - 10^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 10^{\circ}\text{C}$ , dans lesquelles  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est  
 15 décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO) x  $F_{\text{AMO}}$  sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .

20 Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que

$$0,1 < \frac{(\text{SFR}) \times F_{\text{SFR}}}{(\text{CA})} < 10$$

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

25 Le procédé de polymérisation selon l'invention permet l'obtention de compositions "choc" présentant à la fois une fluidité élevée (fort  $\text{MI}_5$ ), une résistance aux chocs élevée et un point vicat élevé. Il est généralement très difficile d'obtenir de fortes valeurs pour ces trois propriétés en même temps.

30 Pour augmenter la fluidité, il convient de diminuer la masse moléculaire du polymère vinylaromatique, ce qui peut se faire en augmentant la température de polymérisation et en diminuant la durée de polymérisation, et/ou en augmentant la concentration en agent de transfert de chaîne (comme les mercaptans tels le n-dodécylmercaptan ou  
 35 le tertio-dodécylmercaptan) dans le milieu de polymérisation de préférence après l'inversion de phase. Dans le cadre du procédé selon l'invention, il est possible, par les moyens qui viennent d'être dits, d'obtenir une composition "choc" présentant un indice de fluidité  $\text{MI}_5$  (210°C sous 5

kg) supérieur à 15, tout en conservant une température vicat 1 kg supérieure à 94, voire supérieure à 94,5 et une résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé supérieure à 8, voire supérieure à 9.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été  
5 utilisées :

- indice de fluidité MI<sub>5</sub> (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,
- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de  
10 diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss BYK GARDNER GLØ1.

Haze : il est mesuré sur un film d'épaisseur 300 microns environ  
15 obtenu par compression à chaud d'une chistolle injectée de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Il est mesuré à l'aide du Spectrocolorimètre BYK GARDNER, selon la norme ASTM D 1003.

- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

20 Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1  $\mu\text{m}$  ; 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  ; supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ ). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules  
25 correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

30 La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grandissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui  
35 ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grandissement est choisi de façon à ce que les deux critères suivants soient vérifiés :

1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de  $1/9$  de la surface de l'image, et

2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de grandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de  $512 \times 512$  pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accolements de nodules.

Lorsque deux grandissements ont été nécessaires, la série de clichés réalisée au plus faible grandissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort grandissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le Déquivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine

les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence  $n_i = f(\text{diamètre équivalent } D_{eq\ i})$  est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de  
 5 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

$$10 \quad F_k = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} n_i}{N_T} = f(D_{eqk})$$

$$15 \quad \text{avec } N_T = \sum_{i=1}^{i=\text{imax}} n_i$$

20  $F_k$  étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à  $Deq_k$ ,  
 $N_T$  étant le nombre total de nodules,  
 $n_i$  étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par  $Deq_i$ ,  
 25  $i$  étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille,  
 $\text{imax}$  étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de  $Deq$ ).

Une représentation cumulée en surface

$$30 \quad FS_k = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} S_i}{S_T} = f(D_{eqk})$$

$$35 \quad$$

$$\text{avec } S_i = n_i \frac{\pi \cdot (D_{eq})^2}{4} \quad \text{et } S_T = \sum_{i=1}^{i=\text{imax}} S_i$$

FSk étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à  $Deq_k$ ,

$S_T$  étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

5  $n_i$  étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par  $Deq_i$ ,

$S_i$  étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par  $Deq_i$ ,

10 est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

Lorsque deux grandissements doivent être utilisés pour caractériser  
 15 les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grandissement [liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base  
 20 la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible grandissement), la granulométrie des petits nodules [fort grandissement] est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport  
 25 suivant :

$$Q = \frac{S_1 - S_{\text{nodules}}}{S_0}$$

30 où  $S_0$  et  $S_1$  sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grandissement et en faible grandissement, et  $S_{\text{nodules}}$  est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grandissement. Ce rapport Q est utilisé pour multiplier le nombre d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la  
 35 série de clichés réalisés à fort grandissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil

est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des histogrammes.

La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

5       **EXEMPLE 1** (comparatif)

Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076 commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute. Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit  $1,235 \cdot 10^{-2}$  moles) dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits  
25   prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de  
30   80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition  
35   ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

**EXEMPLE 2**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (soit  $0,93 \cdot 10^{-2}$  mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

5 Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 3

10 On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $2,085 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction  
15 de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 4

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $3,705 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit  $2,47 \cdot 10^{-2}$  mole) d'OH-TEMPO. De plus, la  
20 température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la compositions ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 5

25 On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

- styrène : 9540 g,
- huile minérale Primol 352 : 220 g,
- 30 - antioxydant Irganox 1076 : 11 g,
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPa.s : 570 g,
- 35 - éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

- Luperox TBIC-M75 : 8,1 g, soit  $3,45 \cdot 10^{-2}$  moles,
- OH-TEMPO : 2,6 g soit  $1,51 \cdot 10^{-2}$  mole.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.



	UNITE	EXEMPLE N°				
		1 (comparatif)	2	3	4	5
QUANTITE D'AMORCEUR (AMO)	moles	1,235.10 <sup>-2</sup>	1,235.10 <sup>-2</sup>	2,085.10 <sup>-2</sup>	3,705.10 <sup>-2</sup>	3,45.10 <sup>-2</sup>
QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE (SFR)	moles	0	0,93.10 <sup>-2</sup>	0,93.10 <sup>-2</sup>	2,47.10 <sup>-2</sup>	1,51.10 <sup>-2</sup>
(SFR) x FSFR						
(AMO) x FAMO		0	0,38	0,22	0,33	0,22
VISCOSITE DU POLYBUTADIENE A 5 % DANS LE STYRENE A 25°C	mPa.s	145	145	145	145	44
QUANTITE DE POLYBUTADIENE (CA)	moles	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,53.10 <sup>-2</sup>
(SFR) x FSFR		0	1,5	1,5	4	2,9
(CA)						
TAUX DE POLYBUTADIENE	% en poids	8,5	8,5	8,5	8,6	8,4
INDICE DE FLUIDITE MI <sub>5</sub>	g/10 min	2,9	2,6	3,6	10,3	6,4
RESISTANCE AUX CHOCS IZOD	kJ/m <sup>2</sup>	11,6	14,1	15,4	13	5,3
TEMPERATURE VICAT 1 KG	°C	94,5	95,0	94,7	95	94,7
BRILLANCE	UB	29	21	40	65	82
TRANSPARENCE (HAZE)	%	80			75	30

TABLEAU 1

		EXEMPLE N°				
		1 (comparatif)	2	3	4	5
DISTRIBUTION NODULAIRE		monomodale	bimodale	bimodale	bimodale	monomodale
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 0,1 ET 1 $\mu$ M	% en surface	49	22	47	50	100
	morphologie	capsule + <u>salami</u>	capsule + <u>salami</u>	<u>capsule</u> + oignon + labyrinthe	<u>capsule</u> + oignon + labyrinthe	capsule
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 1 ET 1,6 $\mu$ M	% en surface	28	9	16	8	-
	morphologie	salami	salami	<u>oignon</u> + <u>labyrinthe</u>	<u>oignon</u> + <u>labyrinthe</u>	-
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT SUPERIEUR A 1,6 $\mu$ M	% en surface	23	69	37	42	-
	morphologie	salami	salami	labyrinthe	labyrinthe	-

TABLEAU 2

# REVENDEICATIONS

---

1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une  
5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de  
caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère  
vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de  
polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le  
10 milieu de polymérisation,
- si  $F_{SFR}$  représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-  
dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable  
présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de  
15 polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si  $F_{AMO}$  représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le  
nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque  
molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

$$20 \quad 0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 1.$$

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que  
25

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,5.$$

30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

$$35 \quad 0,1 < \frac{(SFR) \times F_{SFR}}{(CA)} < 10.$$

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique va de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $2 \cdot 10^{-4}$ .
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $4 \cdot 10^{-4}$ .
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $6 \cdot 10^{-4}$ .
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 250 000, et en ce que la matrice en polymère vinylaromatique présente une masse moléculaire moyenne ne poids allant de 90 000 à 250 000.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
- 35 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes  
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu m$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
  - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .
- 5
12. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des
  - 10 particules ont la morphologie salami ou capsule,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des
  - particules ont la morphologie salami,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des
  - particules ont la morphologie salami.
- 15
13. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules
  - ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules
  - 20 ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des
  - particules ont la morphologie labyrinthe.
- 25
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 30
15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.
- 35
16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 175 000 à 350 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 250 000.
17. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant

de 200 000 à 300 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 90 000 à 200 000.

- 5      **18.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .
- 10     **19.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.
- 15     **20.** Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 110 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 50 000 à 200 000.
- 20     **21.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 000 à 200 000 et une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 70 000 à 150 000.
- 25     **22.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.
- 23.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.
- 30     **24.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
- 35     **25.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur génère au moins un radical tertiobutyloxy.
- 26.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'amorceur est l'un des suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane.

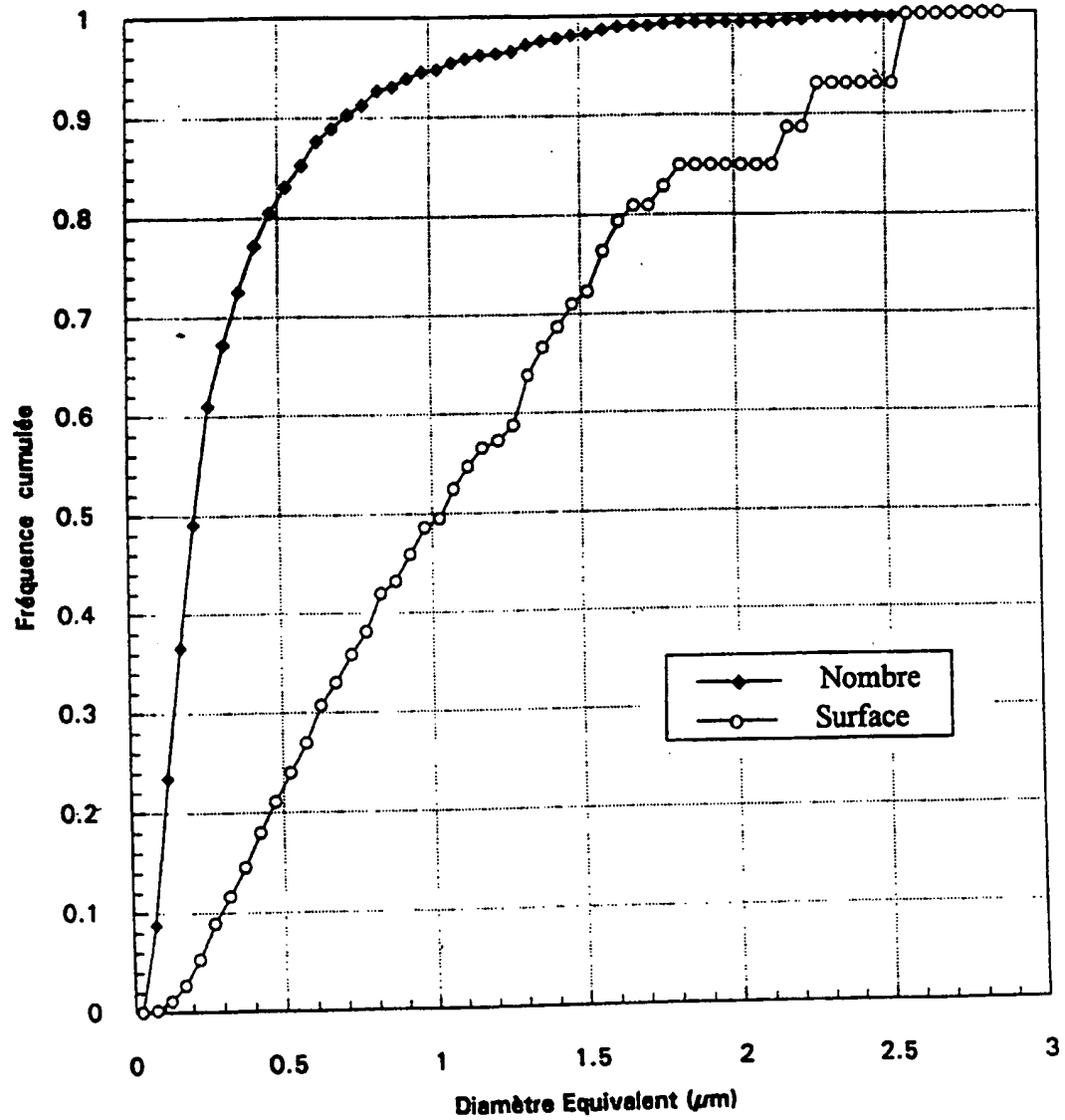
- 5 27. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 10 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 15 29. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 20^{\circ}\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 20 30. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 10^{\circ}\text{C}$ .
- 25 31. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
32. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 30 33. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est menée en continu, de sorte que l'inversion de phase ait lieu dans un réacteur piston.
- 35 34. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.

- 35.** Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
  - 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
  - 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .
- 36.** Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.
- 37.** Composition selon la revendication 35 caractérisé en ce que,
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
  - dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.
- 38.** Composition selon l'une des revendications 34 à 37 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.
- 39.** Composition selon l'une des revendications 34 à 38 caractérisée en ce que l'indice de fluidité à 210°C sous 5 kg est supérieur à 15, la température vicat 1 kg est supérieure à 94 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 8.



- 40.** Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que la température vicat 1 kg est supérieure à 94,5 et la résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé est supérieure à 9.
- 5 **41.** Coffret de téléviseur ou de magnétoscope ou d'ordinateur ou d'imprimante ou de télécopieur réalisé par injection d'une composition de l'une des revendications 35 à 40.
- 10 **42.** Composition selon la revendication 34 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .
- 15 **43.** Composition selon l'une des revendications 35 à 40, et 42 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.

1/5

**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1****Fig 1**

2/5

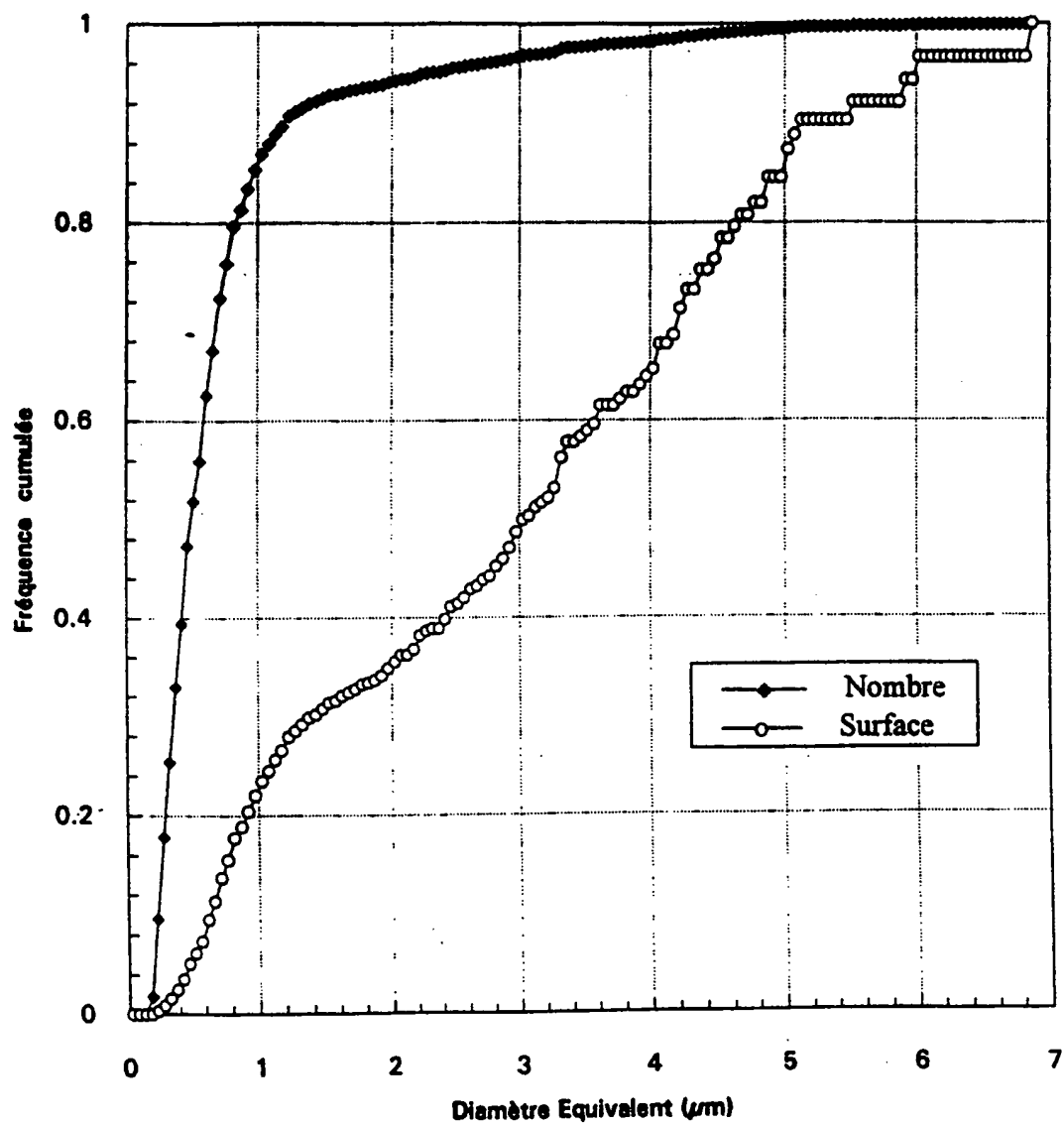
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2**

Fig 2

3/5

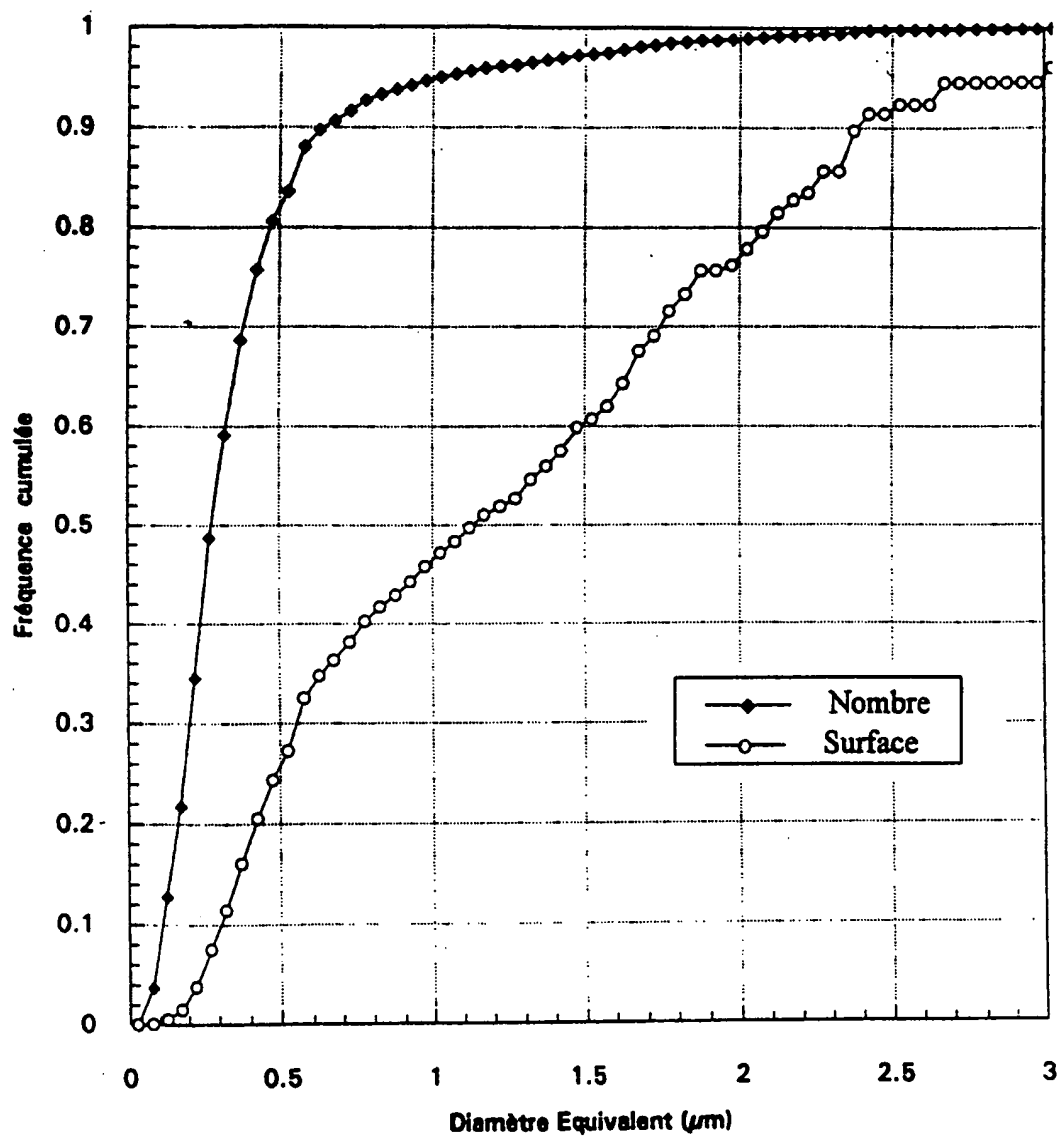
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3**

Fig 3

4/5

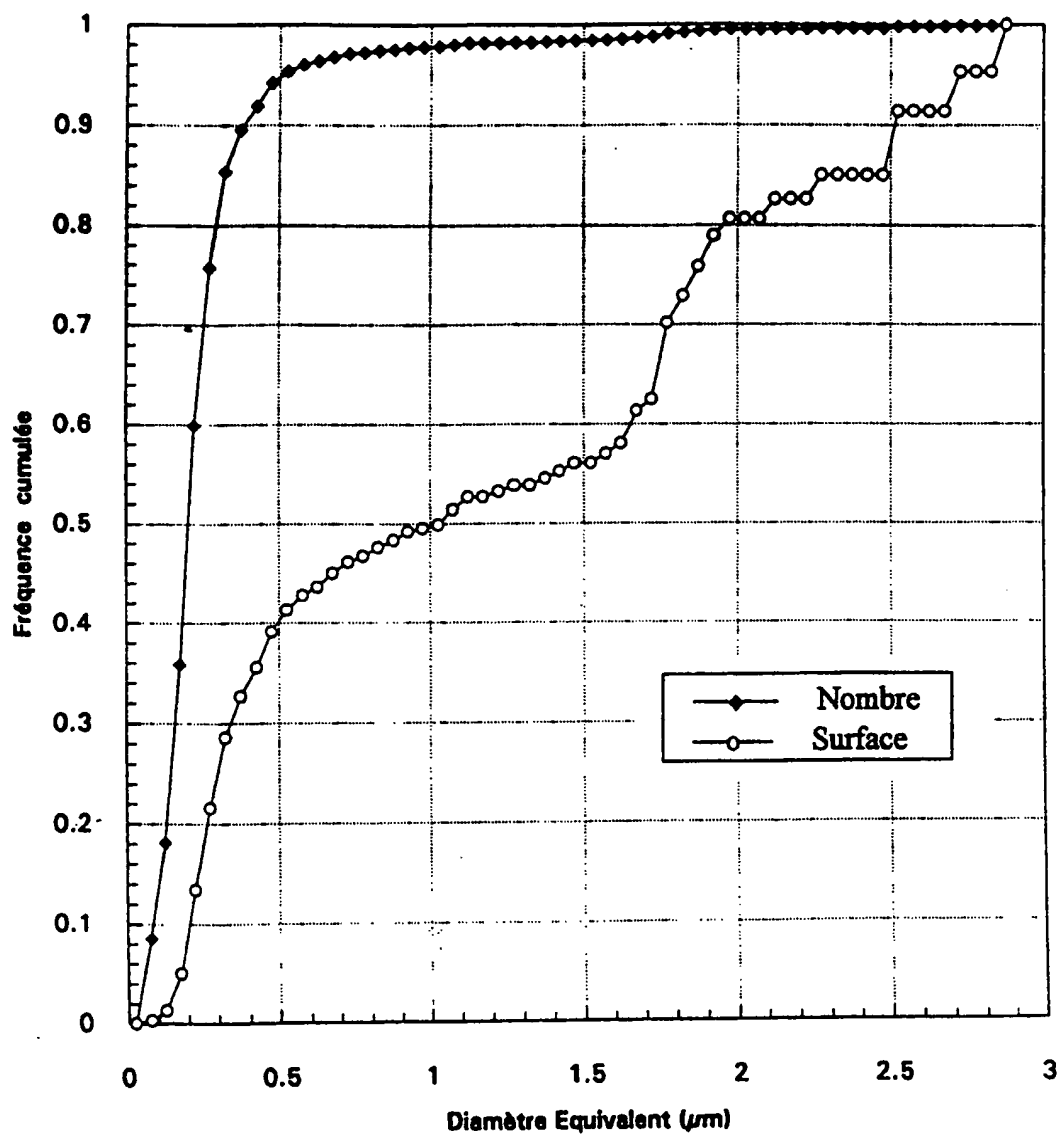
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4**

Fig 4

5/5

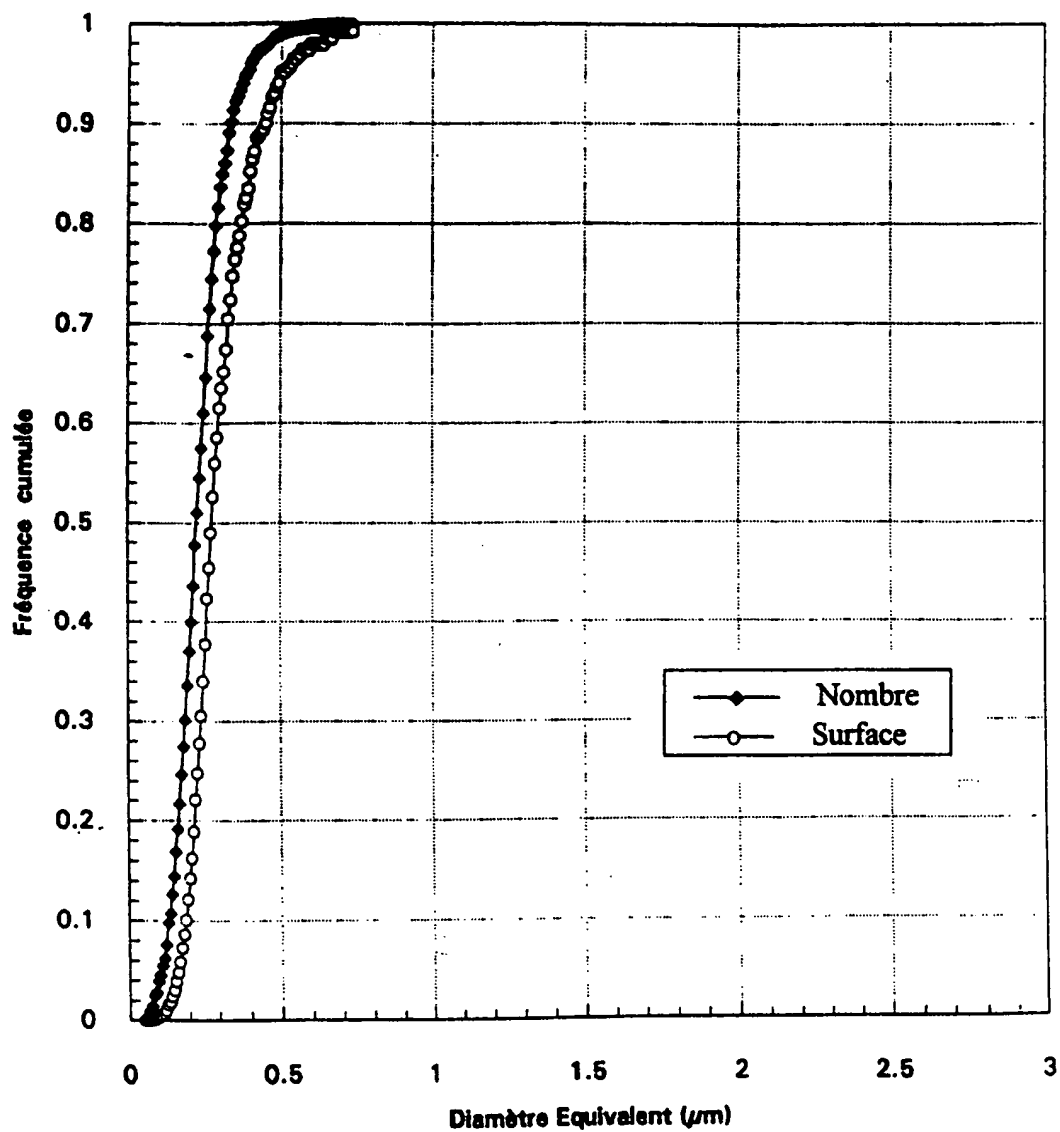
**Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5**

Fig 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In National Application No

PCT/FR 99/01272

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 - page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7. ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 July 1997 (1997-07-31) * page 8, line 28 - page 9, line 11 ; page 7, lines 20-31 * page 2, line 20 - page 7, line 2 --- -/--	1-40, 42, 43

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1999

Date of mailing of the international search report

27/07/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Hammond, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No  
PCT/FR 99/01272

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) *examples ; page 7, lines 12-13 ; page 8, lines 1-2 * page 4, line 10-27</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1-40,42, 43
X	<p>WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1-40,42, 43
X	<p>DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-40,42, 43



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A	26-03-1999
			FR 2768739 A	26-03-1999
			CN 1214351 A	21-04-1999
			NO 984271 A	22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
			AT 179186 T	15-05-1999
			AU 4722096 A	27-08-1996
			CA 2168820 A	08-08-1996
			CA 2168821 A	08-08-1996
			CA 2185164 A	15-08-1996
			CN 1134946 A	06-11-1996
			CN 1134945 A	06-11-1996
			CN 1145625 A	19-03-1997
			DE 69602138 D	27-05-1999
			EP 0726289 A	14-08-1996
			EP 0760824 A	12-03-1997
			EP 0832902 A	01-04-1998
			FI 960545 A	08-08-1996
			FI 960546 A	08-08-1996
			FI 963982 A	04-10-1996
			FR 2730240 A	09-08-1996
			WO 9624620 A	15-08-1996
			JP 8239434 A	17-09-1996
			JP 8239510 A	17-09-1996
			JP 9511786 T	25-11-1997
			NO 960478 A	08-08-1996
			NO 960479 A	08-08-1996
			NO 964215 A	04-10-1996
			SG 50421 A	20-07-1998
WO 9726944	A	31-07-1997	US 5775430 A	07-07-1998
			AU 1582697 A	20-08-1997
			US 5848651 A	15-12-1998
WO 9615166	A	23-05-1996	DE 4440675 A	15-05-1996
			DE 59503546 D	15-10-1998
			EP 0792298 A	03-09-1997
			ES 2120776 T	01-11-1998
			JP 10508651 T	25-08-1998
			US 5910553 A	08-06-1999
WO 9746693	A	11-12-1997	FR 2749323 A	05-12-1997
			AU 3098097 A	05-01-1998
			EP 0910656 A	28-04-1999
DD 294493	A	02-10-1991	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. n° Internationale No

PCT/FR 99/01272

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 26944 A (MIJA IND INC ; MCSHEFFREY BRENDAN T (US)) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 --- -/--	1-40, 42, 43

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C n de Internationale No

PCT/FR 99/01272

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46693 A (BLOCH MARIE ALINE ;PASTEUR MERIEUX SERUMS VACC (FR)) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40,42, 43

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D...de Internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A FR 2768739 A CN 1214351 A NO 984271 A	26-03-1999 26-03-1999 21-04-1999 22-03-1999
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A AT 179186 T AU 4722096 A CA 2168820 A CA 2168821 A CA 2185164 A CN 1134946 A CN 1134945 A CN 1145625 A DE 69602138 D EP 0726289 A EP 0760824 A EP 0832902 A FI 960545 A FI 960546 A FI 963982 A FR 2730240 A WO 9624620 A JP 8239434 A JP 8239510 A JP 9511786 T NO 960478 A NO 960479 A NO 964215 A SG 50421 A	09-08-1996 15-05-1999 27-08-1996 08-08-1996 08-08-1996 15-08-1996 06-11-1996 06-11-1996 19-03-1997 27-05-1999 14-08-1996 12-03-1997 01-04-1998 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 09-08-1996 15-08-1996 17-09-1996 17-09-1996 25-11-1997 08-08-1996 08-08-1996 04-10-1996 20-07-1998
WO 9726944	A	31-07-1997	US 5775430 A AU 1582697 A US 5848651 A	07-07-1998 20-08-1997 15-12-1998
WO 9615166	A	23-05-1996	DE 4440675 A DE 59503546 D EP 0792298 A ES 2120776 T JP 10508651 T US 5910553 A	15-05-1996 15-10-1998 03-09-1997 01-11-1998 25-08-1998 08-06-1999
WO 9746693	A	11-12-1997	FR 2749323 A AU 3098097 A EP 0910656 A	05-12-1997 05-01-1998 28-04-1999
DD 294493	A	02-10-1991	AUCUN	



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b> (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/01272</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: <b>31 mai 1999 (31.05.99)</b></p> <p>(30) Données relatives à la priorité: <b>98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR</b></p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): <b>ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</b></p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): <b>BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).</b></p> <p>(74) Mandataire: <b>COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</b></p>	<p>(81) Etats désignés: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p>Publiée <i>Avec une version révisée du rapport de recherche internationale.</i></p> <p>(88) Date de publication de la version révisée du rapport de recherche internationale: <b>2 mars 2000 (02.03.00)</b></p>	

(54) Title: **SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR**

(54) Titre: **POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION**

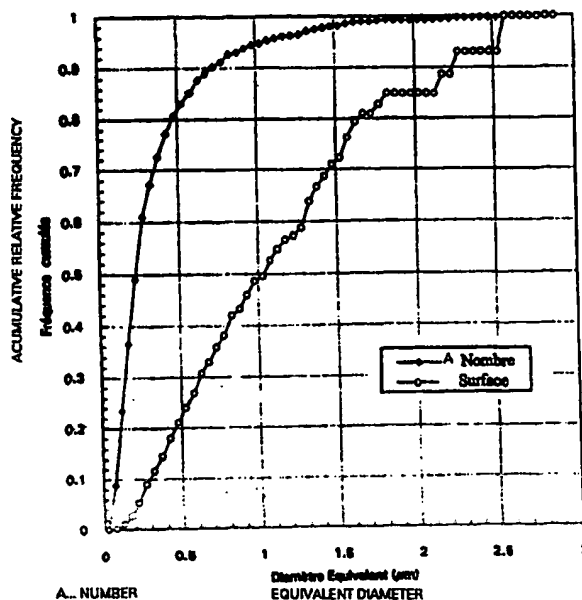
## (57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that  $[F_{SFR} \times (SFR)] : [F_{AMO} \times (AMO)]$  ranges from 0.05 to 1,  $F_{SFR}$  and  $F_{AMO}$  representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and  $(SFR)$  and  $(AMO)$  representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinyloaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinyloaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que  $[F_{SFR} \times (SFR)] : [F_{AMO} \times (AMO)]$  va de 0,05 à 1,  $F_{SFR}$  et  $F_{AMO}$  représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et  $(SFR)$  et  $(AMO)$  représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.

HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1  
Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHEM ELF SA) 24 March 1999 (1999-03-24) the whole document ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 2, line 23 -page 5, line 3; claims 1-13; examples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) * page 8, line 28 - page 9, line 11; page 7, lines 20-31* page 2, line 20 -page 7, line 2 --- -/--	1-40, 42, 43

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 January 2000

Date of mailing of the international search report

27. 07. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01272

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 May 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, lines 12-13; page 8, lines 1-2* page 4, line 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 December 1997 (1997-12-11) examples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 October 1991 (1991-10-02) claims 1,2; examples 1-5 -----	1-40,42, 43



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738 A	26-03-1999
			FR 2768739 A	26-03-1999
			CN 1214351 A	21-04-1999
			JP 11147912 A	02-06-1999
			NO 984271 A	22-03-1999
-----				
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
			AT 187182 T	15-12-1999
			AT 179186 T	15-05-1999
			AU 4722096 A	27-08-1996
			CA 2168820 A	08-08-1996
			CA 2168821 A	08-08-1996
			CA 2185164 A	15-08-1996
			CN 1134946 A	06-11-1996
			CN 1134945 A	06-11-1996
			CN 1145625 A	19-03-1997
			DE 69602138 D	27-05-1999
			DE 69602138 T	25-11-1999
			DE 69605334 D	05-01-2000
			EP 0726289 A	14-08-1996
			EP 0760824 A	12-03-1997
			EP 0832902 A	01-04-1998
			ES 2132886 T	16-08-1999
			FI 960545 A	08-08-1996
			FI 960546 A	08-08-1996
			FI 963982 A	04-10-1996
			FR 2730240 A	09-08-1996
			WO 9624620 A	15-08-1996
			JP 8239434 A	17-09-1996
			JP 8239510 A	17-09-1996
			JP 9511786 T	25-11-1997
			NO 960478 A	08-08-1996
			NO 960479 A	08-08-1996
			NO 964215 A	04-10-1996
			SG 50421 A	20-07-1998
			SG 64857 A	25-05-1999
			US 5919871 A	06-07-1999
-----				
WO 9736944	A	09-10-1997	AU 1975697 A	22-10-1997
			AU 711277 B	07-10-1999
			AU 2594697 A	22-10-1997
			CN 1214705 A	21-04-1999
			CN 1215402 A	28-04-1999
			EP 0889918 A	13-01-1999
			EP 0889890 A	13-01-1999
			HU 9902432 A	29-11-1999
			PL 329114 A	15-03-1999
			PL 329115 A	15-03-1999
			WO 9736894 A	09-10-1997
			US 5721320 A	24-02-1998
-----				
WO 9615166	A	23-05-1996	DE 4440675 A	15-05-1996
			DE 59503546 D	15-10-1998
			EP 0792298 A	03-09-1997
			ES 2120776 T	01-11-1998
			JP 10508651 T	25-08-1998
			US 5910553 A	08-06-1999
-----				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	NONE	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 99/01272

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08F279/02 C08L51/04 C08F291/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 903 354 A (ATOCHAM ELF SA) 24 mars 1999 (1999-03-24) le document en entier ---	1-40, 42, 43
X	EP 0 726 280 A (ATOCHAM ELF SA) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 2, ligne 23 - page 5, ligne 3; revendications 1-13; exemples 1-7 ---	1-40, 42, 43
X	WO 97 36944 A (DOW CHEMICAL CO) 9 octobre 1997 (1997-10-09) * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 11 ; page 7, ligne 20-31 * page 2, ligne 20 - page 7, ligne 2 --- -/-	1-40, 42, 43

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27. 07. 1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/01272

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 15166 A (BASF AG ;MC KEE GRAHAM EDMUND (DE); MOORS RAINER (DE); GAUSEPOHL H) 23 mai 1996 (1996-05-23) * exemples ; page 7, ligne 12-13 ; page 8, ligne 1-2 * page 4, ligne 10-27 ---	1-40,42, 43
X	WO 97 46593 A (PRADEL JEAN LAURENT ;ATOCHEM ELF SA (FR); CERF MARTINE (FR); BOUTE) 11 décembre 1997 (1997-12-11) exemples 5,10 ---	1-40,42, 43
X	DD 294 493 A (BUNA AG) 2 octobre 1991 (1991-10-02) revendications 1,2; exemples 1-5 -----	1-40,42, 43

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema: Internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0903354	A	24-03-1999	FR 2768738	A 26-03-1999
			FR 2768739	A 26-03-1999
			CN 1214351	A 21-04-1999
			JP 11147912	A 02-06-1999
			NO 984271	A 22-03-1999
-----				
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241	A 09-08-1996
			AT 187182	T 15-12-1999
			AT 179186	T 15-05-1999
			AU 4722096	A 27-08-1996
			CA 2168820	A 08-08-1996
			CA 2168821	A 08-08-1996
			CA 2185164	A 15-08-1996
			CN 1134946	A 06-11-1996
			CN 1134945	A 06-11-1996
			CN 1145625	A 19-03-1997
			DE 69602138	D 27-05-1999
			DE 69602138	T 25-11-1999
			DE 69605334	D 05-01-2000
			EP 0726289	A 14-08-1996
			EP 0760824	A 12-03-1997
			EP 0832902	A 01-04-1998
			ES 2132886	T 16-08-1999
			FI 960545	A 08-08-1996
			FI 960546	A 08-08-1996
			FI 963982	A 04-10-1996
			FR 2730240	A 09-08-1996
			WO 9624620	A 15-08-1996
			JP 8239434	A 17-09-1996
			JP 8239510	A 17-09-1996
			JP 9511786	T 25-11-1997
			NO 960478	A 08-08-1996
			NO 960479	A 08-08-1996
			NO 964215	A 04-10-1996
			SG 50421	A 20-07-1998
			SG 64857	A 25-05-1999
			US 5919871	A 06-07-1999
-----				
WO 9736944	A	09-10-1997	AU 1975697	A 22-10-1997
			AU 711277	B 07-10-1999
			AU 2594697	A 22-10-1997
			CN 1214705	A 21-04-1999
			CN 1215402	A 28-04-1999
			EP 0889918	A 13-01-1999
			EP 0889890	A 13-01-1999
			HU 9902432	A 29-11-1999
			PL 329114	A 15-03-1999
			PL 329115	A 15-03-1999
			WO 9736894	A 09-10-1997
			US 5721320	A 24-02-1998
-----				
WO 9615166	A	23-05-1996	DE 4440675	A 15-05-1996
			DE 59503546	D 15-10-1998
			EP 0702209	A 03-02-1997
			ES 2120776	T 01-11-1998
			JP 10508651	T 25-08-1998
US 5910553	A 08-06-1999			
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/01272

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9746593 A	11-12-1997	AU 3098297 A BR 9702291 A CA 2229978 A CN 1198750 A EP 0842198 A JP 11511202 T	05-01-1998 20-07-1999 11-12-1997 11-11-1998 20-05-1998 28-09-1999
DD 294493 A	02-10-1991	AUCUN	